

**METHOD OF FILLING, AND SEALING FINE TRENCHES WITH SILICEOUS MATERIAL AND BASE WITH SILICA FILM**

**Patent number:** JP2001308090  
**Publication date:** 2001-11-02  
**Inventor:** SHIMIZU YASUO; TASHIRO YUJI; AOKI TOMOKO  
**Applicant:** TONENGENERAL SEKIYU KK  
**Classification:**  
- international: H01L21/316; C01B33/12; H01L21/76; H01L21/768  
- european:  
**Application number:** JP20000128988 20000425  
**Priority number(s):**

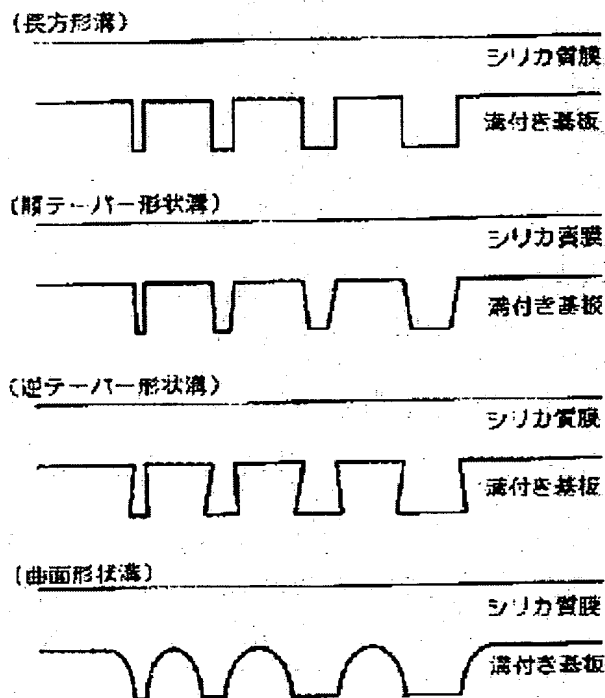
Also published as:

EP1278238 (A1)  
WO0182357 (A1)**Abstract of JP2001308090**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of filling, and sealing fine trenches uniformly with a siliceous material.

**SOLUTION:** The method of filling and sealing fine trenches uniformly with a siliceous material comprises a step of applying a solution of perhydropolysilazan, having a polystyrene-converted weight mean molecular weight ranging from 3,000 to 20,000 on a base, having at least one trench having a bottommost part width of  $0.2 \mu\text{m}$  or smaller and a depth ratio of 2 or larger to this width, drying the base to fill and seal the trench with the perhydropolysilazan, and heating the perhydropolysilazan in a water vapor-containing atmosphere to convert into a siliceous material.

図 1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-308090

(P2001-308090A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	C 5 F 0 3 2
H 0 1 L 21/76		H 0 1 L 21/76	L 5 F 0 3 3
21/768		21/90	Q 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-128988(P2000-128988)

(22) 出願日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(71) 出願人 000108317

東燃ゼネラル石油株式会社

東京都港区海岸1丁目16番1号

(72) 発明者 清水 泰雄

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田代 祐治

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

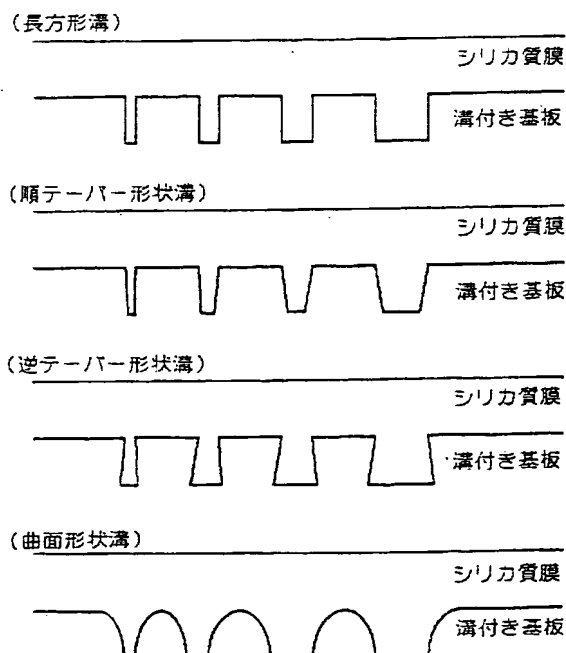
(54) 【発明の名称】 微細溝をシリカ質材料で埋封する方法及びシリカ質膜付き基材

(57) 【要約】

【課題】 微細溝をシリカ質材料によって均質に埋封することができる方法を提供する。

【解決手段】 ポリスチレン換算重量平均分子量が3000~20000の範囲にあるペルヒドロポリシラザンの溶液を、最深部の幅が0.2μm以下であってその幅に対する深さの比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材に塗布して乾燥することにより前記溝を前記ペルヒドロポリシラザンで埋封し、その後前記ペルヒドロポリシラザンを水蒸気を含む雰囲気において加熱することによりシリカ質材料に転化することを特徴とする、微細溝をシリカ質材料で埋封する方法。

図 1



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-308090

(P2001-308090A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

G 4 G 0 7 2

C 0 1 B 33/12

C 0 1 B 33/12

C 5 F 0 3 2

H 0 1 L 21/76

H 0 1 L 21/76

L 5 F 0 3 3

21/768

21/90

Q 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-128988(P2000-128988)

(22) 出願日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(71) 出願人 000108317

東燃ゼネラル石油株式会社

東京都港区海岸1丁目16番1号

(72) 発明者 清水 泰雄

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田代 祐治

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

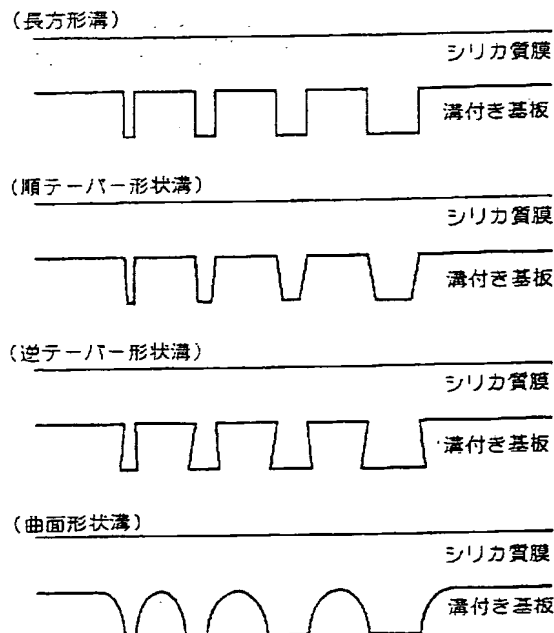
(54) 【発明の名称】 微細溝をシリカ質材料で埋封する方法及びシリカ質膜付き基材

(57) 【要約】

【課題】 微細溝をシリカ質材料によって均質に埋封することができる方法を提供する。

【解決手段】 ポリスチレン換算重量平均分子量が3000~20000の範囲にあるペルヒドロポリシラザンの溶液を、最深部の幅が0.2μm以下であってその幅に対する深さの比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材に塗布して乾燥することにより前記溝を前記ペルヒドロポリシラザンで埋封し、その後前記ペルヒドロポリシラザンを水蒸気を含む雰囲気において加熱することによりシリカ質材料に転化することを特徴とする、微細溝をシリカ質材料で埋封する方法。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレン換算重量平均分子量が3000～20000の範囲にあるペルヒドロポリシラザンの溶液を、最深部の幅が0.2 $\mu$ m以下であってその幅に対する深さの比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材に塗布して乾燥することにより前記溝を前記ペルヒドロポリシラザンで埋封し、その後前記ペルヒドロポリシラザンを水蒸気を含む雰囲気において加熱することによりシリカ質材料に転化することを特徴とする、微細溝をシリカ質材料で埋封する方法。

【請求項2】 最深部の幅が0.2 $\mu$ m以下であってその幅に対する深さの比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材と、前記溝を埋封するように設けられたシリカ質膜とを含んでなるシリカ質膜付き基材であって、前記シリカ質膜は、前記溝の内部において実質的にボイドを含まず且つ、前記溝の最深部におけるエッチングレートが前記シリカ質膜の表面におけるエッチングレートの3倍以下であることを特徴とするシリカ質膜付き基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置等の電子デバイスに用いられる微細な溝を有する基材の溝をシリカ質材料で均質に埋封する方法、及び当該方法により得られるシリカ質膜付き基材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体装置等の電子デバイスの製作には、PMD (Premetal Dielectrics) と呼ばれるトランジスタ素子とビット線間、トランジスタ素子とキャパシター間、ビット線間とキャパシター間又はキャパシターと金属配線間の絶縁膜やIMD (Intermetal Dielectrics) と呼ばれる金属配線間の絶縁膜の形成、或いはアイソレーション溝の埋封、といった工程が含まれる。かかる絶縁膜の形成や埋封には一般にシリカ質材料が用いられ、その形成方法として高密度プラズマCVD法、ゾルゲル法、シロキサン系ポリマー溶液塗布法、等がある。

【0003】 電子デバイスの高集積度化により、基板上の溝は一層微細化されつつある。このような微細溝の埋封を従来法で行うと、以下のような問題がある。高密度プラズマCVD法により、溝幅が0.2 $\mu$ m以下でその幅に対する深さの比（以下「アスペクト比」ともいう。）が2以上である微細溝をシリカ質材料で埋封した場合、CVD法固有のコンフォーマル性のため、微細溝の内部にボイドが発生しやすいという問題がある。このようなボイドの発生を抑える方法として、プラズマによるエッチング速度を高めて成膜する方法があるが、基材の溝の上肩部も同時にエッチングされるため、溝形状が変形してしまう。

【0004】 このようなCVD法固有の問題を解決する方法として、微細溝を有する基材にゾルゲル液やシロキ

サン系ポリマー溶液を塗布、乾燥することにより微細溝を埋封し、その後加熱によりシリカ質材料へ転化するゾルゲル法やシロキサン系ポリマー溶液塗布法がある。しかし、一般にゾルゲル液やシロキサン系ポリマーは加熱時に脱水、脱アルコール縮合反応を伴うため、シリカ質材料への転化時に大きな体積収縮が発生する。このため、これらの方法により溝幅が0.2 $\mu$ m以下でアスペクト比が2以上である微細溝をシリカ質材料で埋封した場合、溝壁面による拘束の影響のため、微細溝内部のシリカ質材料の密度が溝外部の表面付近の密度よりも大幅に低下するという問題がある。すなわち、ゾルゲル法やシロキサン系ポリマー溶液塗布法では、膜表面から微細溝の底部に向かって密度が均一となるように微細溝を埋封することが困難である。

【0005】 このような縮合反応を伴わないでシリカ質へ転化させることができる方法としてポリシラザン溶液を塗布、乾燥することにより微細溝を埋封し、その後加熱する方法がある。しかし、炭化水素基やアルコキシ基等の有機基を含むポリシラザンは加熱時に有機基が分解するため、シリカ質への転化時に体積収縮が発生する。このため、有機基を含むポリシラザンを用いた方法により溝幅が0.2 $\mu$ m以下でアスペクト比が2以上である微細溝をシリカ質材料で埋封した場合、溝壁面による拘束の影響のため、上述のゾルゲル法と同様、微細溝内部のシリカ質材料の密度が溝外部の表面付近の密度よりも低くなるという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 微細溝内部のシリカ質材料の密度が不均一であると、後続のスルーホールめっき工程における貫通孔の形成が困難となり、また絶縁材料としての特性にもばらつきが生じる。このような密度の不均一性は、微細溝の内外間のみならず、溝壁面による拘束の影響が大きいため一般に溝が微細になればなるほど密度も低くなることから、溝幅の異なる複数の微細溝間においても問題となる。今後、電子デバイスの高集積度化により基板の溝が一層微細化されることに鑑み、かかる微細溝を、溝の内外、広狭を問わず、できる限り均質に埋封することができる方法が望まれる。したがって、本発明は、上述の従来法では困難であるシリカ質材料による微細溝の均質埋封を可能とする方法を提供することを目的とする。

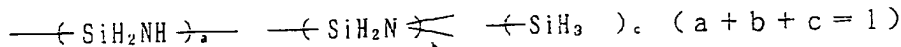
## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、ポリスチレン換算重量平均分子量が3000～20000の範囲にあるペルヒドロポリシラザンの溶液を、最深部の幅が0.2 $\mu$ m以下であってその幅に対する深さの比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材に塗布して乾燥することにより当該溝を当該ペルヒドロポリシラザンで埋封し、その後当該ペルヒドロポリシラザンを水蒸気を含む雰囲気において加熱するこ

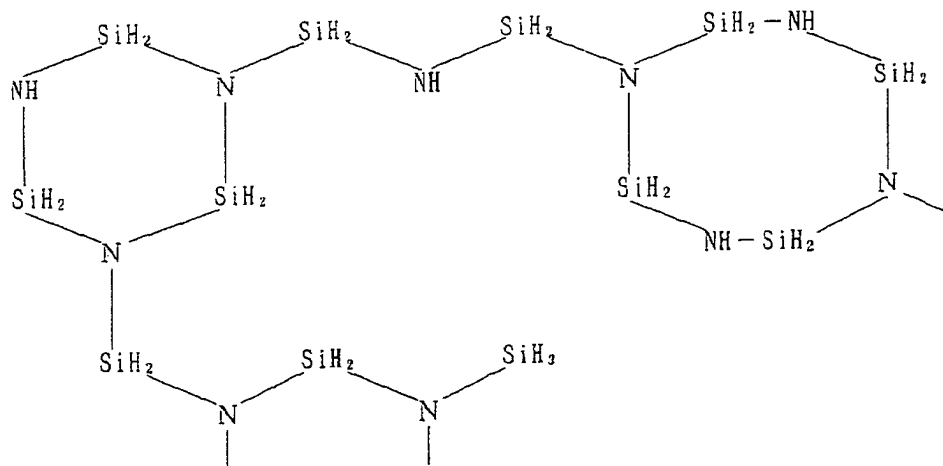
とによりシリカ質材料に転化することを特徴とする、微細溝をシリカ質材料で埋封する方法を提供するものである。さらに、本発明は、最深部の幅が $0.2\mu\text{m}$ 以下であってその幅に対する深さの比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材と、当該溝を埋封するように設けられたシリカ質膜とを含んでなるシリカ質膜付き基材であって、当該シリカ質膜は、当該溝の内部において実質的にボイドを含まず且つ、当該溝の最深部におけるエッチングレートが当該シリカ質膜の表面におけるエッチングレートの3倍以下であることを特徴とするシリカ質膜付き基材を提供するものでもある。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の方法では、ポリスチレン換算重量平均分子量が3000~20000の範囲にあるペルヒドロポリシラザンの溶液を使用する。ここで、ペルヒドロポリシラザンとは、Si-N結合を除き、Si, Nに結合する元素がすべてHであるポリマーをさ



【0012】上記一般式で表されるペルヒドロポリシラザンの具体例として、以下のような部分構造を有するものが挙げられる。



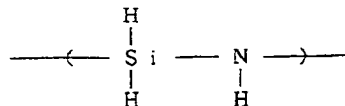
【0014】このようなペルヒドロポリシラザンは、一般に、ジハロシランと塩基とを反応させてジハロシランのアダクトを形成させた後、当該アダクトとアンモニアとを反応させることにより合成される。ペルヒドロポリシラザンの合成方法は公知であり、上記特公昭63-16325号公報の他、特開平1-138107号、特開平1-138108号、特開平3-170533号、等の各公報に詳しく記載されている。

【0015】本発明によるペルヒドロポリシラザンはポリスチレン換算重量平均分子量が3000~20000の範囲にある。ポリスチレン換算重量平均分子量の測定方法は周知であり、一般にゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。ペルヒドロポリシラザンのポリスチレン換算重量平均分子量が30

す。ペルヒドロポリシラザンの最も単純な構造は、下記の繰返し単位を有する鎖状構造である。

【0009】

【化1】



【0010】本発明では、分子内に鎖状構造と環状構造を有するペルヒドロポリシラザンを使用してもよく、例えば、磯田ら特公昭63-16325号公報、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983、等に報告されている、分子内に鎖状部分と環状部分を含む下記一般式で表されるペルヒドロポリシラザンが挙げられる。

【0011】

【化2】

【0013】

【化3】

00未満であると、シリカ質へ転化させるための加熱時に飛散(蒸発)する低分子が増加し、これによる体積収縮、ひいては微細溝内部の低密度化が無視できなくなる。したがって、本発明によるペルヒドロポリシラザンのポリスチレン換算重量平均分子量の下限値は3000、好ましくは4000、より好ましくは5000である。反対に、ペルヒドロポリシラザンのポリスチレン換算重量平均分子量が20000を超えると、塗布液の粘度が高く且つ塗布時の硬化速度が速いため、微細溝への溶液の浸透性が低くなる。したがって、本発明によるペルヒドロポリシラザンのポリスチレン換算重量平均分子量の上限値は20000、好ましくは15000、より好ましくは10000である。

【0016】本発明によるペルヒドロポリシラザンは溶

液として基材に塗布される。この塗布液を調製するために用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；シクロヘキサン；シクロヘキセン；*p*-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、等のエーテル類；酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸*i*-アミル、等のエステル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）、等のケトン類、が挙げられるが、これらに限定はされない。また、複数種の溶媒を使用することにより、ペルヒドロポリシラザンの溶解度や溶媒の蒸発速度を調節することもできる。

【0017】溶媒の使用量（割合）は、採用する塗布方法により作業性がよくなるように、また微細溝内への溶液の浸透性や微細溝外部において必要とされる膜厚を考慮して、用いるペルヒドロポリシラザンの平均分子量、その分布及び構造に応じて適宜選定することができる。本発明によるペルヒドロポリシラザンは、塗布溶液中0.1質量%～70質量%、好ましくは1質量%～30質量%の範囲で使用することができる。

【0018】本発明によると、このようにして調製したペルヒドロポリシラザン溶液を、最深部の幅が0.2μm以下でそのアスペクト比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材に塗布する。微細溝の形状に特に限定はなく、図1に示したような長方形溝、順テーパ形状溝、逆テーパ形状溝、曲面形状溝、等いずれの形状についても本発明は適用し得る。また、微細溝の両端部分は開放されていても閉じていてもよい。

【0019】従来法では、最深部の幅が0.2μm以下でそのアスペクト比が2以上である微細溝をシリカ質材料で埋封しようとしても、シリカ質への転化時の体積収縮が大きいため溝内部が溝外部よりも低密度化し、溝の内外で材質が均質となるように溝を埋封することができなかった。本発明によると、このような微細溝を有する基材を用いた場合に、得られるシリカ質材料の溝外部に対する溝内部の低密度化が抑えられるという効果が顕在化する。このような本発明の効果は、最深部の幅が0.1μm以下、さらには0.08μm以下でそのアスペクト比が4以上、さらには5以上であるような非常に微細な溝を有する基材を用いた場合により一層顕著なものとなる。なお、本明細書では用語「埋封」を、主として図1に示したように溝を埋めると共に溝外部の表面に塗膜を形成させる形態を表すものとして使用するが、このような塗膜を設けずに溝を埋めるだけの形態を表すも

のとして使用することも意図するものである。

【0020】最深部の幅が0.2μm以下でそのアスペクト比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材の代表例として、トランジスタ素子、ビット線、キャパシター、等を具備した電子デバイス用基板が挙げられる。このような電子デバイスの製作には、PMDと呼ばれるトランジスタ素子とビット線間、トランジスタ素子とキャパシター間、ビット線間とキャパシター間又はキャパシターと金属配線間の絶縁膜やIMDと呼ばれる金属配線間の絶縁膜の形成、或いはアイソレーション溝の埋封、といった工程に続き、微細溝の埋封材料を上下に貫通する孔を形成するスルーホールめっき工程が含まれる場合がある。既述のCVD法やゾルゲル液またはシロキサンポリマー溶液塗布法では、微細溝内部のシリカ質材料の密度が不均一となり、後続のスルーホールめっき工程における貫通孔の形成が困難である。また、PMDを形成する主な従来法としてBPSG膜が挙げられる。これはシリコン基板にトランジスタ素子、ビット線を加工した後、B（ホウ素）及びP（リン）を含有したSiO<sub>2</sub>膜をCVD法で形成し、続いて800～900℃に加熱することにより溶融して凹凸のある素子の平坦化を行うものである。しかし、本発明による方法は、大がかりなCVD装置を使用する必要がなく、しかも後述するように比較的低温で高純度シリカ質膜が得られる点でBPSG法よりもはるかに有利である。

【0021】本発明は、最深部の幅が0.2μm以下でそのアスペクト比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材に対し、その溝の内外で均質なシリカ質材料による埋封が必要とされる他のいずれの用途にも適している。このような用途として、例えば、液晶ガラスのアンダーコート（Na等バッシベーション膜）、液晶カラーフィルターのオーバーコート（絶縁平坦化膜）、フィルム液晶のガスバリヤ；基材（金属、ガラス）のハードコーティング、耐熱・耐酸化コーティング、防汚コーティング、撥水コーティング、親水コーティング；ガラス、プラスチックの紫外線カットコーティング、着色コーティング、が挙げられる。

【0022】このような基材へのペルヒドロポリシラザン溶液の塗布方法に特に制限はなく、通常の塗布方法、例えば、スピコート法、浸漬法、スプレー法、転写法、等が挙げられる。ペルヒドロポリシラザン溶液の塗布後、塗膜の乾燥又は予備硬化の目的で、大気中、不活性ガス中又は酸素ガス中で50～400℃の温度で10秒～30分の処理条件による乾燥工程を行う。乾燥により溶媒は除去され、微細溝は実質的にペルヒドロポリシラザンによって埋封されることになる。

【0023】本発明によると、微細溝内外に含まれるペルヒドロポリシラザンを、水蒸気を含む雰囲気において加熱することによりシリカ質材料に転化する。水蒸気を含む雰囲気とは、水蒸気分圧が0.5～101 kPaの範

圈内にある雰囲気を行い、好ましくは1～90 kPa、より好ましくは1.5～80 kPaの範囲の水蒸気分圧を有する。加熱は400～1200℃の温度範囲で行うことができる。なお、水蒸気を含む雰囲気において高温で、例えば600℃を超える温度で、加熱すると、同時に加熱処理に晒される電子デバイス等の他の要素が存在する場合に当該他の要素への悪影響が懸念されることがある。このような場合には、シリカ転化工程を二段階以上に分け、最初に水蒸気を含む雰囲気において比較的低温で、例えば400～600℃の温度範囲で加熱し、次いで水蒸気を含まない雰囲気においてより高温で、例えば500～1200℃の温度範囲で加熱することができる。

【0024】水蒸気を含む雰囲気における水蒸気以外の成分（以下、希釈ガスという。）としては任意のガスを使用することができ、具体例として空気、酸素、窒素、ヘリウム、アルゴン、等が挙げられる。希釈ガスは、得られるシリカ質材料の膜質の点では酸素を使用することが好ましい。しかしながら、希釈ガスは、当該加熱処理に晒される電子デバイス等の他の要素への影響をも考慮して適宜選択される。なお、上述の二段階加熱方式における水蒸気を含まない雰囲気としては、上記希釈ガスのいずれかを含む雰囲気その他、1.0 kPa未満の減圧または真空雰囲気を採用することもできる。

【0025】これらの事情を勘案して設定される好適な加熱条件の例を挙げる。

(1) 本発明によるペルヒドロポリシラザン溶液を所定の基材に塗布、乾燥後、温度が400～600℃の範囲、水蒸気分圧が0.5～101 kPaの範囲の雰囲気中で加熱し、引き続き温度が500～1200℃の範囲で、酸素分圧が0.5～101 kPaの範囲の雰囲気中で加熱すること；

(2) 本発明によるペルヒドロポリシラザン溶液を所定の基材に塗布、乾燥後、温度が400～600℃の範囲、水蒸気分圧が0.5～101 kPaの範囲の雰囲気中で加熱し、引き続き温度が500～1200℃の範囲で、窒素、ヘリウム及びアルゴンの中から選ばれる一種又は二種以上の不活性ガス雰囲気中で加熱すること；並びに

(3) 本発明によるペルヒドロポリシラザン溶液を所定の基材に塗布、乾燥後、温度が400～600℃の範囲、水蒸気分圧が0.5～101 kPaの範囲の雰囲気中で加熱し、引き続き温度が500～1200℃の範囲で、1.0 kPa未満の減圧または真空雰囲気中で加熱すること。

【0026】加熱の際の目標温度までの昇温速度及び降温速度に特に制限はないが、一般に1℃～100℃/分の範囲とすることができる。また、目標温度到達後の加熱保持時間にも特に制限はなく、一般に1分～10時間の範囲とすることができる。

【0027】上記の加熱工程により、ペルヒドロポリシラザンが水蒸気による加水分解反応を経てSi-O結合を主体とするシリカ質材料へ転化する。この転化反応は、脱水反応のような縮合反応を伴わず、また有機基の分解もないため、反応前後での体積変化が非常に小さい。このため、本発明により溝幅が0.2 μm以下でアスペクト比が2以上である微細溝をシリカ質材料で埋封した場合には、溝壁面による拘束のためにシリカ質材料の密度が微細溝内部において一層低くなるという影響が極めて小さく、微細溝を、溝の内外、広狭を問わず、より均質に埋封することができる。また、本発明の方法によると、CVD法のようなコンフォーマル性がないため、微細溝内部にボイドや空洞部が発生することもない。さらに、本発明の方法によると、シリカ質転化時の体積収縮が小さいため、膜厚が0.5 μm以上となる場合でもクラックが生じない。

【0028】このように微細溝が比較的均質に埋封されたシリカ質膜付き基材は新規に提供されるものである。すなわち、本発明によると、最深部の幅が0.2 μm以下であってその幅に対する深さの比が2以上である溝を少なくとも一つ有する基材と、当該溝を埋封するように設けられたシリカ質膜とを含んでなるシリカ質膜付き基材であって、当該シリカ質膜は、当該溝の内部において実質的にボイドを含まず且つ、当該溝の最深部におけるエッチングレートが当該シリカ質膜の表面におけるエッチングレートの3倍以下であることを特徴とするシリカ質膜付き基材が提供される。

【0029】上述したように、本発明によるシリカ質膜はペルヒドロポリシラザンの加水分解反応により得られるため、Si-O結合を主体とするが、転化の程度によって多少のSi-N結合をも含有している。すなわち、シリカ質材料にSi-N結合が含まれているということは、その材料がポリシラザンに由来することを示すものである。具体的には、本発明によるシリカ質膜は、窒素を転化の程度により原子百分率で0.005～5%の範囲で含有する。実際、この窒素含有量を0.005%よりも少なくすることは困難である。窒素の原子百分率は原子吸光分析法で測定することができる。

【0030】本発明によるシリカ質膜は微細溝の内部に実質的にボイドを含まない。「ボイド」とは、一般にシリカ質材料中の空隙を意味し、その典型的なものとして直径約0.01 μm以上の球形空隙が意図される。もちろん、「ボイド」は特定の形態を意図するものではなく、一般には不規則な形態となる。本明細書では、このようなボイドが溝に沿ってある程度連なって延びている状態を「空洞化」しているともいう。従来の高密度プラズマCVD法では、CVD法固有のコンフォーマル性のため、溝幅が0.2 μm以下でアスペクト比が2以上である微細溝を、このようなボイドを発生させずにシリカ質材料で埋封することは本質的に困難であり、CVD法

で得られたシリカ質材料は微細溝内部が不連続となる。本発明によるシリカ質膜は、流動性の高いペルヒドロポリシラザン溶液を基材に塗布することにより得られるので、コンフォーマル性によるボイドの発生はなく、微細溝内部のシリカ質材料は連続したものとなる。

【0031】本発明によるシリカ質膜は、溝の最深部におけるエッチングレートがシリカ質膜の表面におけるエッチングレートの3倍以下である。エッチングレートは、当該技術分野で周知であるように、材料の密度を定量化する測定値である。ある材料のエッチングレートが小さいほど、その材料の密度は高くなる。また、ある材料間においてエッチングレートの差が小さいほど、密度の差も小さいこととなる。溝の最深部におけるエッチングレートがシリカ質膜の表面におけるエッチングレートの3倍以下であるということは、本発明によるシリカ質膜は、溝の最深部とシリカ質膜の表面とで密度に3倍以上の差がないということである。本発明によるシリカ質膜は、溝の最深部におけるエッチングレートがシリカ質膜の表面におけるエッチングレートの好ましくは2倍以下、より好ましくは1.6倍以下である。

【0032】従来のゾルゲル法やシロキサン系ポリマー溶液塗布法、或いは有機基を含むポリシラザンを用いた方法では、シリカ質材料への転化時に大きな体積収縮が発生するため、これらの方法により溝幅が $0.2\mu\text{m}$ 以下でアスペクト比が2以上である微細溝をシリカ質材料で埋封した場合には微細溝内部のシリカ質材料が密度に関して不均質となる。本発明によるシリカ質膜は、シリカ質材料への転化時に体積収縮がほとんどなく、シリカ質材料は溝の内外でより均質となる。また、溝幅の異なる複数の微細溝間では、シリカ質材料への転化時に体積収縮が発生する場合には、溝が微細になればなるほど溝壁面による拘束の影響が大きくなり、本質的に溝内のシリカ質材料の密度は低くなる。本発明によるシリカ質膜は、シリカ質材料への転化時に体積収縮がほとんどないため、溝幅の異なる複数の微細溝間においても密度が均一化される。

【0033】溝外部の表面に形成された塗膜の厚みに特に制限はなく、一般にはシリカ質材料への転化時に膜にクラックが生じない範囲の任意の厚さとすることができる。上述したように、本発明の方法によると膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上となる場合でもクラックが生じないので、溝外部の表面には少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の厚さの塗膜を形成させることができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに詳述する。

#### エッチングレートの測定方法

シリカ質材料の溝の最深部におけるエッチングレート（溝内部）と膜表面におけるエッチングレート（溝外部）とを以下のように測定した。評価対象のポリマー4

0gを分取し、これを120gのキシレンに溶解させ、ろ過精度 $0.1\mu\text{m}$ のPTFE製フィルターでろ過した。得られたポリマー溶液2mLを、表面が膜厚 $0.05\mu\text{m}$ の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜によって覆われ、深さが $0.4\mu\text{m}$ で一定であり、幅が $0.08\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ の4種類（アスペクト比はそれぞれ5.0、4.0、2.0、1.0となる）である縦断面が長方形の溝を表面に有する直径 $101.6\text{mm}$ （4インチ）のシリコンウェハ（基材）上に滴下し、回転数2000 rpm、保持時間20秒の条件でスピコートした。次いで、 $150^\circ\text{C}$ のホットプレート上で3分間乾燥させた後、後述の各種方法で加熱してシリカ質膜を形成した。得られたシリカ質膜付き基材を、溝の長手方向に対して直角の方向で切断し、断面の溝部分を、日立製作所製モデルS-5000の走査型電子顕微鏡（SEM）により倍率150000倍で断面に垂直な方向から観察し、図2に示すエッチング前の長さ（a）を測定した。

【0035】次いで、溝の長手方向に対して直角の方向で切断したシリカ質膜付き基材を、 $0.5\text{質量}\%$ のフッ化水素酸と $40\text{質量}\%$ のフッ化アンモニウムを含有する水溶液に $20^\circ\text{C}$ で1分間浸漬し、その後純水でよく洗浄して乾燥させた。そして、断面の溝部分を、同様に上記のSEMにより倍率150000倍で、まず断面に垂直な方向から観察し、図3に示すエッチング後の長さ（b）を測定した。続いて、断面の溝部分を、上記のSEMにより倍率300000倍で、断面に垂直な方向の仰角 $40^\circ$ 上方から溝最深部を観察して写真撮影し、写真上の長さから三角法により図4に示すエッチング後の長さ（c）を算出した。なお、溝最深部のエッチング後の長さ（c）は溝の幅（アスペクト比）によって異なるので、4種類の幅の各溝について測定した。

【0036】このようにして得られたa～cを用いて、溝内部のエッチングレート（A）及び溝外部のエッチングレート（B）を以下のように求めた。

$$A = c$$

$$B = a - b$$

また、溝内部のエッチング後の界面（図4中の斜線部分）の状態を、上記SEM写真によって目視観察し、平滑であるもの、ボイドを有するもの、又は空洞化しているものに分類した。エッチング界面の状態は溝の幅（アスペクト比）によって異なるので、4種類の幅の各溝について評価した。

#### 【0037】比較例1

ポリスチレン換算重量平均分子量5000のメチルシロキサンポリマーを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度 $800^\circ\text{C}$ 、水蒸気分圧 $5\text{ kPa}$ を含む酸素雰囲気（酸素分圧 $96\text{ kPa}$ ）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定しようとしたが、溝内部がすべてのアスペクト比において空洞化していたため、測定不能であった。



## 【0038】比較例2

ポリスチレン換算重量平均分子量5000の水素化シルセスキオキサンポリマーを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度800℃、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定しようとしたが、アスペクト比2以上の溝の内部には不均一なボイドが生成していたため、これらについては測定不能であった。アスペクト比1の溝については、溝内部のエッチングレート（A）が溝外部のエッチングレート（B）の8.5倍であった。なお、アスペクト比1の溝のエッチング界面の状態は平滑であった。

## 【0039】比較例3

内容積2Lの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに乾燥ピリジン1500mL入れ、これをオイルバスにおいて40℃に保温した。次に、メチルヒドロジクロロシラン100gをゆっくりと加えた。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらこれにゆっくりとアンモニア70gを吹き込んだ。引き続き乾燥窒素を液層に30分間吹き込み、過剰のアンモニアを除去した。得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧ろ過し、ろ液1200mLを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、45gのポリメチルヒドロポリシラザンを得た。

【0040】得られたポリメチルヒドロポリシラザンの重量平均分子量をGPC（展開液：CHCl<sub>3</sub>）により測定したところ、ポリスチレン換算で5000であった。このポリメチルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度800℃、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定しようとしたが、すべてのアスペクト比において溝内部に不均一なボイドが生成していたため、測定不能であった。

## 【0041】比較例4

内容積2Lの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに乾燥ピリジン1500mL入れ、これを氷冷した。次いでジクロロシラン100gを加えると白色固体状のアダクト（SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>・2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N）が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらこれにゆっくりとアンモニア70gを吹き込んだ。引き続き乾燥窒素を液層に30分間吹き込み、過剰のアンモニアを除去した。得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧ろ過し、ろ液1200mLを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、40gのベルヒドロポリシラザンを得た。

【0042】得られたベルヒドロポリシラザンの重量平均分子量をGPC（展開液：CHCl<sub>3</sub>）により測定したところ、ポリスチレン換算で1500であった。このベルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度800℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、アスペクト比2.0以上の溝内部のエッチングレートは溝外部のエッチングレートの3倍以上となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

## 【0043】比較例5

内容積2Lの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに乾燥ピリジン1500mL入れ、これをオイルバスにおいて60℃に保温した。次いでジクロロシラン100gを加えると白色固体状のアダクト（SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>・2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N）が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらこれにゆっくりとアンモニア70gを吹き込んだ。引き続き乾燥窒素を液層に30分間吹き込み、過剰のアンモニアを除去した。得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧ろ過し、ろ液1200mLを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、45gのベルヒドロポリシラザンを得た。

【0044】得られたベルヒドロポリシラザンの重量平均分子量をGPC（展開液：CHCl<sub>3</sub>）により測定したところ、ポリスチレン換算で30000であった。このベルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度800℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチング前のSEM観察を行ったところ、アスペクト比2.0以上の溝の内部に直径0.01~0.05μmの円形の空洞が認められた。

## 【0045】実施例1

内容積2Lの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに乾燥ピリジン1500mL入れ、これをオイルバスにおいて20℃に保温した。次いでジクロロシラン100gを加えると白色固体状のアダクト（SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>・2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N）が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらこれにゆっくりとアンモニア70gを吹き込んだ。引き続き乾燥窒素を液層に30分間吹き込み、過剰のアンモニアを除去した。得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧ろ過し、ろ液1200mLを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、45gのベルヒドロポリシラザンを得た。

【0046】得られたベルヒドロポリシラザンの重量平

均分子量をGPC（展開液：CHCl<sub>3</sub>）により測定したところ、ポリスチレン換算で4000であった。このペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度800℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0047】実施例2

内容積2 Lの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに乾燥ピリジン1500 mL入れ、これをオイルバスにおいて40℃に保温した。次いでジクロロシラン100 gを加えると白色固体状のアダクト（SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>・2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N）が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらこれにゆっくりとアンモニア70 gを吹き込んだ。引き続き乾燥窒素を液層に30分間吹き込み、過剰のアンモニアを除去した。得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧ろ過し、ろ液1200 mLを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、45 gのペルヒドロポリシラザンを得た。

【0048】得られたペルヒドロポリシラザンの重量平均分子量をGPC（展開液：CHCl<sub>3</sub>）により測定したところ、ポリスチレン換算で10000であった。このペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度800℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0049】実施例3

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度400℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0050】実施例4

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度600℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比

において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0051】実施例5

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度1000℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0052】実施例6

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度1150℃で、水蒸気分圧5 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0053】実施例7

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度700℃で、水蒸気分圧50 kPaを含む酸素雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0054】実施例8

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度500℃、水蒸気分圧5 kPaを含む雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱し、引き続き温度600℃の酸素雰囲気（酸素分圧101 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0055】実施例9

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度500℃、水蒸気分圧5 kPaを含む雰囲気中で1時間加熱し、引き続き温度700℃の窒素雰囲気（窒素分圧101 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態は

すべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0056】実施例10

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜を温度500℃、水蒸気分圧5 kPaを含む雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱し、引き続き温度1150℃の窒素雰囲気（窒素分圧101 kPa）中で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。

#### 【0057】実施例11

実施例2で得られたペルヒドロポリシラザンを上記方法により上記基材上に塗布して乾燥させた。この塗膜をシリカ質膜へ転化させるため、温度500℃、水蒸気分圧5 kPaを含む雰囲気（酸素分圧96 kPa）中で1時間加熱し、引き続き約1.33Pa (0.01Torr) の真空中、温度700℃で1時間加熱した。上記方法でエッチングレートを測定したところ、すべてのアスペクト比において溝内部のエッチングレートが溝外部のエッチングレートの3倍以下となった。溝のエッチング界面の状態はすべてのアスペクト比において平滑であった。比較例（1～5）及び実施例（1～11）の結果を表1にまとめる。

#### 【0058】

【表1】

例番号	溝外部 エッチングレート (Å/min)	溝内部エッチングレート/溝外部エッチングレート*				エッチング界面(エッチング後の溝内部)			
		0.08μm (5.0)	0.1μm (4.0)	0.2μm (2.0)	0.4μm (1.0)	0.08μm (5.0)	0.1μm (4.0)	0.2μm (2.0)	0.4μm (1.0)
実施例1	140	1.5	1.2	1.2	1.1	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例2	120	1.4	1.2	1.1	1.1	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例3	1800	1.2	1.1	1.1	1.1	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例4	400	2.2	1.8	1.5	1.4	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例5	70	1.3	1.2	1.1	1.1	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例6	70	1.2	1.2	1.1	1.1	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例7	120	1.4	1.2	1.1	1.1	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例8	550	2.5	2.0	1.5	1.6	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例9	450	2.3	1.9	1.5	1.3	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例10	180	1.6	1.4	1.1	1.1	平滑	平滑	平滑	平滑
実施例11	480	2.2	2.0	1.5	1.4	平滑	平滑	平滑	平滑
比較例1	4000	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	空洞化	空洞化	空洞化	空洞化
比較例2	180	測定不能	測定不能	測定不能	8.5	空洞化	空洞化	空洞化	平滑
比較例3	450	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	空洞化	空洞化	空洞化	空洞化
比較例4	160	5.5	4.2	3.1	1.8	平滑	平滑	平滑	平滑
比較例5	120	測定不能	測定不能	測定不能	1.2	ボイド	ボイド	ボイド	平滑

\*例えば0.08μm(5.0)は溝幅0.08μm、アスペクト比5.0を示す。

【0059】上記の結果より、本発明の方法により得られたシリカ質膜（実施例1～11）は、アスペクト比1～5の範囲にわたり溝内部エッチングレート/溝外部エッチングレートの比率が3以下であり、この比率が最大で5.5となった比較例4や、ボイド又は空洞を有する他の比較例よりも、埋封材料の緻密性に関する溝の内外差が小さいことがわかる。また、溝幅の異なる複数の微細溝間（アスペクト比1と5の溝）については、本発明によるシリカ質膜では緻密性に最大でも約1.6倍の差（実施例4、11）しかないが、比較例4では緻密性に3倍以上の差が認められた。さらに、本発明によると、緻密性に関する溝の内外差がシリカ質膜の密度の大小に関わらないことがわかる。例えば、実施例3と実施例6とを比較すると、溝のエッチングレートの内外比率はほとんど同じであるが、溝外部のエッチングレート値から、実施例6のシリカ質膜は実施例3のものよりも約2.6倍も緻密であることがわかる。このように本発明によると、低密度のシリカ質膜を形成しても、高密度のシリ

カ質膜を形成しても、これらの微細溝の内外差にはほとんど影響がない。

#### 【0060】

【発明の効果】本発明によると、最深部の幅が0.2μm以下であってその幅に対する深さの比が2以上であるような微細溝を、シリカ質材料によって、溝の内外、広狭に関わらず、緻密性に関してより均質に埋封することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用し得る溝の形状の例を示した略縦断面図である。

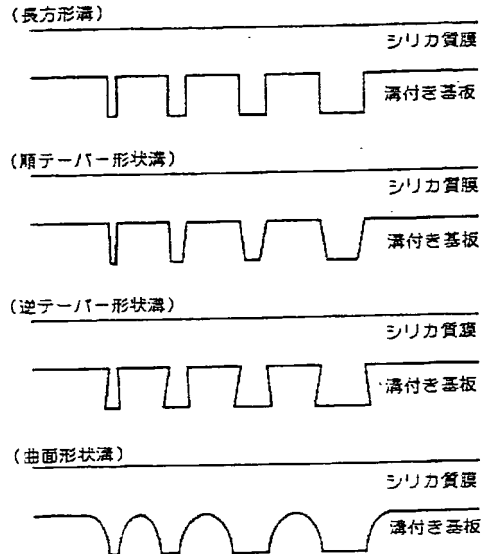
【図2】本発明によるエッチングレートの測定方法を説明するためのシリカ質膜付き基材の略縦断面図である。

【図3】本発明によるエッチングレートの測定方法を説明するためのシリカ質膜付き基材の略縦断面図である。

【図4】本発明によるエッチングレートの測定方法を説明するためのシリカ質膜付き基材の略斜視図である。

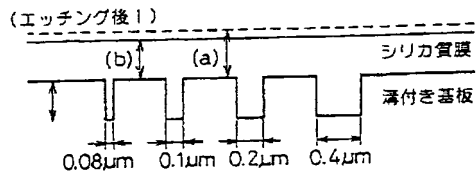
【図1】

図 1



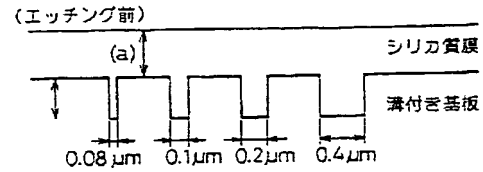
【図3】

図 3



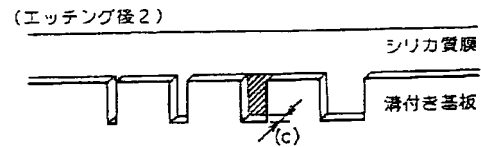
【図2】

図 2



【図4】

図 4



フロントページの続き

(72)発明者 青木 倫子  
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1  
号 東燃株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G072 AA25 AA41 BB09 GG03 HH28  
JJ11 MM31 QQ09 RR05 UU01  
5F032 AA35 AA36 AA44 AA54 AA69  
AA78 DA09 DA10 DA24 DA74  
5F033 RR04 SS22 WW00 WW01 XX02  
XX03  
5F058 BA20 BC02 BC08 BF46 BH02  
BH03 BH20 BJ06